

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C11D 3/00, 17/06, 11/00</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/26258</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/00606</b> (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1996 (13.02.96)  (30) Prioritätsdaten: 195 05 690.6        20. Februar 1995 (20.02.95)        DE  (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  (72) Erfinder: GRAFFMANN, Gustav; Falkenweg 11, D-40764 Langenfeld (DE). ZIMNY, Torsten; Holzweg 20 A, D- 40789 Monheim (DE). SCHNEPP, Kathrin; Carlo-Schmidt- Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE). WICHE, Adolf; So- phienstrasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE). MARKIEFKA, Josef; Bad Harzburger Strasse 61, D-40595 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LOW-FOAM WASHING AGENTS WITH HIGH PILED DENSITY		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SCHAUMREDUZIERTER WASCHMITTEL MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT		
(57) Abstract  The invention concerns a process a process for producing granular washing or cleaning agents of high piled density and containing a non-ionic surfactant and a foam regulator system based on paraffin and fatty acid diamide, involving the forcing of strands through perforated moulds and subsequent shredding of the extrudate by a cutting device. The intention is to improve the integrability of the foam regulator system without reducing its efficacy. This is achieved in essence by producing a homogenous mixture of the foam regulator system and the non-ionic surfactant, mixing the mixture with at least one washing or cleaning agent component which is solid or prepared in solid form, extruding the resulting mixture though a perforated plate and, as required, rounding the extrudate and/or adding to it powder products.		
(57) Zusammenfassung  Bei einem Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, die nichtionisches Tensid und ein Schaumregulatorsystem auf der Basis von Paraffin und Bisfettsäureamid enthalten, durch strangförmiges Verpressen über Lochformen und anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung sollte die Einarbeitbarkeit der Schaumregulatorsysteme ohne Abnahme der Wirksamkeit verbessert werden. Dies gelingt im wesentlichen dadurch, daß man ein homogenes Gemisch aus dem Schaumregulatorsystem und dem nichtionischen Tensid herstellt, dieses mit mindestens einem festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil vermischt, durch eine Lochplatte extrudiert und das Extrudat gegebenenfalls verrundet und/oder abpudert.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung schaumreduzierter Waschmittel mit hohem Schüttgewicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granularen Waschmitteln mit hohem Schüttgewicht, welche ein Schaumregulatorsystem auf der Basis von Paraffin und Bisfettsäureamid enthalten.

Granulare Waschmittel mit hohem Schüttgewicht können gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 hergestellt werden. Dabei handelt es sich um das strangförmige Verpressen eines homogenen Vorgemisches aus Waschmittelinhaltsstoffen, das gegebenenfalls unter Zusatz eines Plastifizierungsmittels erfolgen kann, über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät, wodurch man weitgehend einheitlich kugelförmige Produkte erhält. Allerdings beobachtet man insbesondere bei tensidreichen Rezepturen manchmal zerklüftete Oberflächen des Extrudatkorns und Längendifferenzen nach Abschlag, was zu einer nicht optimalen Schüttgewichtserhöhung durch den Extrusionsschritt, zu erhöhten Fein- und Grobanteilen und generell zu einer Verschlechterung des Produktbildes führt.

Bei einem derartigen Herstellverfahren empfindet man es außerdem oft als Nachteil, daß bisher Schaumregulatorwirkstoffe nicht unter Erhalt ihrer schaumregulierenden Wirkung zusammen mit den übrigen Waschmittelinhaltsstoffen coextrudiert werden konnten. Zur Vermeidung von Wirkungsverlusten des Schaumregulatorwirkstoffs werden diese daher normalerweise in Form von separat, zum Beispiel durch Sprühtrocknung hergestellten pulverförmigen beziehungsweise granularen Schauminhibitorkonzentraten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/12306 beschrieben, in solche Waschmittel eingearbeitet. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist, daß man bei der Verwendung separater Schauminhibitorkonzentrate in der Rezeptur des fertigen Waschbeziehungsweise Reinigungsmittels durch diese bereits sehr festgelegt ist, da oft nicht mehr als 15 Gew.-% bis 20 Gew.-% an entschäumend wirkender Aktivsubstanz in derartigen Schauminhibitorkonzentraten enthalten ist, wodurch weniger Raum für die Rezeptur-entwicklung bleibt, da Rücksicht auf die übrigen, in Mengen bis zu 85 Gew.-% enthaltenen Inhaltsstoffe der Schauminhibitorkonzentrate genommen werden muß.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Schaumregulatorsysteme, die Paraffinwachs und Bisfettsäureamid enthalten, ohne Abnahme der Wirksamkeit in extrudierte

Waschmittel mit hohem Schüttgewicht eingearbeitet werden können, wenn man das Schaumregulatorsystem vor dem Extrudierschritt homogen in nichtionischem Tensid löst beziehungsweise dispergiert, und man zudem noch Produkte von besonders hoher Kornstabilität und verbesserten physikalischen Eigenschaften erhält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, die nichtionisches Tensid und ein Schaumregulatorsystem auf der Basis von Paraffin und Bisfettsäureamid enthalten, durch strangförmiges Verpressen über Lochformen und anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein homogenes Gemisch aus dem Schaumregulatorsystem und dem nichtionischen Tensid herstellt, dieses mit mindestens einem festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil vermischt, durch eine Lochplatte extrudiert und das Extrudat gegebenenfalls verrundet und/oder abpudert.

Als zusätzlicher Nutzen dieser Vorgehensweise wird das Einspülverhalten der Waschmittel mit hohem Schüttgewicht in übliche Waschmaschinen verbessert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von homogenen Gemischen aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid, wobei das Schaumregulatorsystem Paraffinwachs und Bisfettsäureamid enthält, zur Verbesserung der Herstellbarkeit, das heißt insbesondere der Erhöhung der Homogenität und Kornstabilität von granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von homogenen Gemischen aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid, wobei das Schaumregulatorsystem Paraffinwachs und Bisfettsäureamid enthält, zur Verbesserung des Einspülverhaltens und/oder zur Erhöhung der Auflösegeschwindigkeit von Waschmitteln mit hohem Schüttgewicht.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren sind in der zu extrudierenden Mischung vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% an Gemisch aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid enthalten.

Unter Mitteln mit hohem Schüttgewicht sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche mit Schüttgewichten von mindestens 550 g/l, insbesondere von 600 g/l bis 950 g/l und vorzugsweise von 700 g/l bis 850 g/l verstanden werden.

Ein Schaumregulatorsystem zum erfindungsgemäßen Einsatz enthält vorzugsweise 70 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% bis 92 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und gesättigten C<sub>12-22</sub>-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids. Das Mischungsverhältnis des nichtionischen Tensids mit dem Schaumregulatorsystem ist wenig kritisch, es liegt, bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 1:1, insbesondere 12:1 bis 2:1. Anstelle reiner Paraffine können auch Gemische aus Paraffin mit schaumregulierendem Silikon eingesetzt werden, wobei der Silikonanteil, bezogen auf die Summe aus Paraffin und Silikon, in der Regel nicht über 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, beträgt.

Die in Frage kommenden Paraffine sind im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise ihren Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder ihren Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß sind sowohl bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, als auch bei Raumtemperatur feste Paraffine brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C.

Die zweite wesentliche Komponente des Entschäumersystems wird aus bestimmten Bisamiden gebildet. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluyldiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins. Die Bisamide liegen vorzugsweise, wie in EP 309 931 beschrieben, in feinverteilter Form vor und weisen insbesondere eine mittlere Korngröße von weniger als 50 µm auf. Vorzugsweise liegt die maximale Korngröße der Bisamidpartikel unter 20 µm, wobei mindestens 50 %, insbesondere mindestens 75 % der Partikel kleiner als 10 µm sind. Diese Angaben hinsichtlich der Partikelgröße beziehen sich auf die bekannte Bestimmungsmethode mit dem "Coulter Counter".

Wesentlich ist, daß man eine homogene Mischung aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid einsetzt. Diese kann man vorteilhaft in einfacher Weise durch Aufschmelzen des bei Raumtemperatur festen Bisamids in Gegenwart des Paraffins und des nichtionischen Tensides, zweckmäßigerweise unter Rühren beziehungsweise Homogenisieren, erreichen. Falls das Bisamid nicht in Substanz, sondern vorkonfektioniert in Abmischung mit dem Paraffin eingesetzt wird, ist ein Erhitzen über den Schmelzpunkt des Bisamids hinaus in der Regel nicht erforderlich, da sich bereits bei niedrigeren Temperaturen in der Regel eine Lösung des Bisamids im Paraffin bildet. Anschließend an die vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 120 °C, insbesondere 80 °C bis 100 °C vorgenommene Bildung des homogenen Gemisches aus Entschäumersystem und nichtionischem Tensid kann dieses, gegebenenfalls nach Abkühlen, mit den übrigen Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen vermischt werden. Bevorzugt ist allerdings, das Gemisch aus Entschäumersystem und nichtionischem Tensid im noch heißen, das heißt gut fließfähigen Zustand auf einen festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil, beispielsweise auf anorganische Builderpartikel, aufzubringen, wodurch seine Handhabbarkeit erleichtert wird. So ist zum Beispiel das Lagern von mit der homogenen Mischung beaufschlagtem festen und/oder in fester Form

konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil, zum Beispiel beim Abbruch des erfindungsgemäßen Verfahrens über Nacht, problemlos möglich.

Unter nichtionischen Tensiden, die mit dem Schaumregulatorsystem homogen zu vermischen sind, werden erfindungsgemäß insbesondere die Alkoxylate, vorzugsweise die Ethoxylate und/oder Propoxylate von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, verstanden. Der mittlere Alkoxylierungsgrad dieser Verbindungen beträgt dabei in der Regel von 1 bis 25, vorzugsweise 3 bis 18. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Auch Produkte, die durch Alkoxylierung von Fettsäurealkylestem mit 1 bis 4 C-Atomen im Ester- teil nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 herstellbar sind, kommen in Frage. Bevorzugt sind unter den Carbonsäureamidabkömmlingen die Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den in Frage kommenden Alkoholalkoxylaten gehören die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxylate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Auch der Einsatz entsprechender Alkoxylate von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkoholen, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehört, ist möglich.

Ein Teil des zum Einsatz kommenden nichtionischen Tensids, vorzugsweise nicht mehr als 60 Gew.-%, kann durch höheralkoxylierte Vertreter der genannten Substanzklassen, das heißt Verbindungen, deren C-Kette derjenigen der obengenannten nichtionischen Tenside entspricht und die einen mittleren Alkoxylierungsgrad im Bereich von 25 bis 80, insbesondere von 30 bis 50 aufweisen, und/oder durch Polyalkoxylate, denen die C-Kette fehlt und die einen mittleren Alkoxylierungsgrad im Bereich von 5 bis 25, insbesondere 6 bis 10 aufweisen, ersetzt werden. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise 40-fach ethoxylierter Talgfettalkohol und Polyethylenglykol mit mittlerem Molgewicht 400. Derartige Zusatzstoffe werden im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise derart eingearbeitet, daß man zuerst eine homogene Mischung aus nichtionischem Tensid und Schaumregulatorsystem erzeugt und sie dieser zusetzt.

Zu den festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen, auf die beziehungsweise auf mindestens eines aus denen das Gemisch aus nichtionischem Tensid und Schaumregulatorsystem vor dem strangförmigen Verpressen aufgebracht wird, gehören übliche durch Sprühtrocknung wäßriger Aufschlämmungen ihrer Inhaltsstoffe hergestellte Pulver, feste Bleichmittel, in fester Form konfektionierte Bleichaktivatoren, nicht durch konventionelles Sprühtrocknen hergestellte Aniontensid-compounds gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 mit einem Gehalt von über 80 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% an Alkylsulfat mit Alkylkettenlängen im Bereich von  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ , wobei der Rest im wesentlichen aus anorganischen Salzen und Wasser besteht, pulverförmige Polycarboxylat-Cobuilder, beispielsweise Alkalicitrat, feste anorganische Buildermaterialien, wie Zeolith-A, Zeolith-P und kristalline Schichtsilikate, und sonstige anorganische Salze wie Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisilikat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein festes Vorgemisch extrudiert, das 20 Gew.-% bis 35 Gew.-% anorganischen Builder, insbesondere Zeolith, 1 Gew.-% bis 13 Gew.-% organischen Cobuilder, insbesondere monomeres und/oder polymeres Polycarboxylat, 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Tensid, insbesondere Anion- und/oder Nichttensid, wobei das nichtionische Tensid aus der Mischung mit dem Schaumregulatorsystem hier unberücksichtigt bleibt, bis zu 20 Gew.-% Bleichmittel und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Mischung aus nichtionischem Tensid und Schaumregulatorsystem, die auf mindestens eines der genannten pulverförmigen Bestandteile aufgebracht worden ist, enthält.

Ein in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetztes, mit der Mischung aus Entschäumersystem und nichtionischem Tensid zu beaufschlagendes Sprühtrocknungsprodukt enthält vorzugsweise 25 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% anorganischen Builder und 7,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Aniontensid, insbesondere synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp. Der Rest auf 100 Gew.-% besteht aus üblichen Inhaltsstoffen sprühtrockneter Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Wasser, das vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 18 Gew.-%, organischem Cobuilder, der vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 6,5 Gew.-%, Verfärbungsinhibitoren, die vorzugsweise in für die Herstellung von Waschmitteln vorgesehenen Sprühtrocknungsprodukten in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, und anorganischen wasserlöslichen Salzen, bei-



spielsweise Alkalisulfaten und/oder -carbonaten, die vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% enthalten sind.

Zu den weiteren Waschmittelinhaltsstoffen, die bei Einsatz obengenannter Sprühtrocknungsprodukte vorzugsweise in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% bezogen auf zu extrudierendes Vorgemisch, zugesetzt werden können, gehören feste Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, beispielsweise Alkaliperborate, die als sogenannte Monohydrate oder Tetrahydrate vorliegen können, oder Alkalipercarbonate, pulverförmig konfektionierte Bleichaktivatoren, beispielsweise ein nach dem Verfahren des europäischen Patentes EP 0 037 026 hergestelltes Tetraacetylethylendiamin-Granulat, in fester Form konfektionierte, hoch-aktivsubstanzhaltige Aniontensidcompounds, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 hergestelltes Alkylsulfatcompound, in granularer Form vorliegende Enzyme, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 hergestelltes Enzymextrudat oder ein nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 43 29 463 hergestelltes Mehrenzymgranulat und/oder ein pulverförmig, beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 44 08 360 konfektionierter Soil release-Wirkstoff. Übliche flüssige Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise Farb- oder Duftstoffe oder zusätzliche Tenside, können gewünschtenfalls auf das Sprühtrocknungsprodukt und/oder eines der sonstigen weiteren festen Waschmittelinhaltsstoffe vor dem Extrusionsschritt aufgetragen werden. Die genannten festen beziehungsweise in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, können auch, alternativ zu ihrer Verarbeitung über das zu extrudierende Vorgemisch, dem Extrudat zugemischt werden, um ein fertiges Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel zu erhalten, solange darauf geachtet wird, daß zumindest ein mit der Mischung aus nichtionischem Tensid und Schaumregulatorsystem beaufschlagter fester beziehungsweise in fester Form konfektionierter Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff in das zu extrudierende Vorgemisch Eingang gefunden hat. Vorzugsweise wird ein Vorgemisch aus 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% eines Sprühtrocknungsprodukts, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Aniontensidcompound gemäß WO 93/04162 mit einem Gehalt von über 80 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% an Alkylsulfat mit Alkylkettenlängen im Bereich von C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>, Rest im wesentlichen anorganische Salze und Wasser, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% pulverförmigem, separat zugesetztem Alkalicarbonat, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% pulverförmigem, separat zugesetztem Polycarboxylat-Cobuilder, beispielsweise Alkalicitrat, 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% Peroxbleichmittel, beispielsweise Natriumperborat-Monohydrat, und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Mischung aus nichtionischem Tensid und

Schaumregulatorsystem, die auf mindestens eines der genannten pulverförmigen Bestandteile aufgebracht worden ist, sowie bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% wäßrige Flüssigkomponenten, beispielsweise Wasser, wäßrige Alkalisilikat- und/oder -polycarboxylatlösungen, erzeugt und extrudiert, dem nach der Extrusion gewünschtenfalls weitere feste oder in fester Form konfektionierte Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelinhaltsstoffe zugesetzt werden können.

Die Extrusion erfolgt unter im Prinzip bekannten Bedingungen, vorzugsweise unter Verwendung eines Extruders, in den ein die Mischung aus Entschäumersystem und nichtionischem Tensid enthaltendes homogenes Vorgemisch zugeführt und unter einem Druck im Bereich von vorzugsweise 30 bar bis 180 bar, insbesondere 40 bar bis 80 bar, durch eine Lochplatte mit einem Lochdurchmesser von vorzugsweise 1,2 mm bis 2,0 mm, insbesondere 1,4 mm bis 1,7 mm strangförmig verpresst und auf eine Länge, die nicht wesentlich von der Dicke, das heißt dem Lochdurchmesser abweicht, zerkleinert wird. Anschließend kann das Extrudat, gewünschtenfalls unter Aufbringen pulverförmiger Feststoffe wie insbesondere in der internationalen Patentanmeldung WO 94/01526 beschrieben, in einem üblichen Rondiergerät, beispielsweise einem Spheronizer®, verrundet und entgratet werden.

### Beispiele

Aus den in der nachfolgenden Tabelle mit ihren Mengen angegebenen Bestandteilen wurden, wie in den Beispielen 1 bis 5 der WO 91/02047 beschrieben, extrudierte Mittel M1 und M2 mit einem Schüttgewicht von ca. 800 g/l hergestellt (Lochdurchmesser der Lochplatte 1,4 mm). Dabei ging man so vor, daß man aus den in Tabelle 1 unter den Nummern 1 bis 6 aufgeführten Stoffen wäßrige Aufschlämmungen erzeugte, die 40 bis 44 Gew.-% Wasser enthielten, auf Temperaturen von etwa 60 °C bis 80 °C erwärmt und unter einem Druck von 30 bar in einem Trockenturm versprüht wurden, wobei Heißluft (Temperatur 160 °C bis 220 °C) im Gegenstrom geführt wurde. Es wurde ein Sprühtrocknungsprodukt erhalten, das eine Schüttdichte von etwa 350 Gramm pro Liter aufwies. Dieses wurde anschließend mit dem Natriumperborat vermischt, auf die Mischung wurde ein bei einer Temperatur von 90 °C gehaltenes homogenes Gemisch aus den in Tabelle 1 unter den Nummern 8 bis 10 aufgeführten Stoffen aufgesprüht und das entstehende Gemisch extrudiert. Abschließend wurde das Extrudat (Schüttgewicht 736 g/l) mit dem unter Nummer 11 aufgeführten Pudermittel behandelt. Das so hergestellte erfindungsgemäße Produkt wird im folgenden als E1 bezeichnet. Zum Vergleich wurde ein Extrudat V1 der glei-

chen Gesamtzusammensetzung hergestellt, bei dem der Schaumregulator (Nummer 9 der Tabelle 1) in Form eines Granulats mit den Substanzen unter den Nummern 3, 4 und 5 als Trägermaterialien (hergestellt gemäß Beispiel 2 der internationalen Patentanmeldung WO 91/12306) eingearbeitet wurde und Niotensid sowie der Zusatzstoff Teil des Sprühtrocknungsprodukts waren.

Tabelle 1: Extrudatzusammensetzung [Gew.-%]

1	ABS <sup>a)</sup>	21
2	Zeolith Na-A	28
3	Natriumcarbonat	4
4	Natriumsilikat	2
5	Natriumsulfat	1
6	Polycarboxylat <sup>b)</sup>	4
7	Natriumperborat <sup>c)</sup>	20
8	Niotensid <sup>d)</sup>	2
9	Wachs <sup>e)</sup>	0,4
10	Zusatzstoff <sup>f)</sup>	2,5
11	Abpuderungsmittel <sup>g)</sup>	3
12	Wasser <sup>h)</sup>	auf 100

a) Na-Dodecylbenzolsulfonat

b) Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (Sokalan® CP 5, Hersteller BASF)

c) Monohydrat

d) 3- bis 5-fach ethoxylierter C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol, Hersteller Henkel

e) 12:88-Mischung aus Bistearylsäureethylendiamid und Paraffin (Lunaflex®, Hersteller DEA)

f) 40-fach ethoxylierter Talgalkohol

g) Zeolith Na-A (Wessalith® P, Hersteller Degussa)

## h) und Salze

Daß sich das zu E1 führende Extrudatvorgemisch wesentlich einfacher zum extrudierten Mittel verarbeiten ließ als das zu V1 führende, wird durch den Vergleich der durch Scher- und Reibungskräfte erzeugten Temperatur des den Extruder verlassenden Guts deutlich (gemessen direkt nach Abschlag). Diese Temperatur lag im Fall von V1 bei 59 °C bis 61 °C, im Fall von E1 bei nur 53 °C.

Zur Bestimmung der Auflösengeschwindigkeit wurde die Zeit gemessen, innerhalb der sich 90 Gew.-% des jeweiligen Mittels in einem Rührgefäß (jeweils 5 g zu untersuchendes Mittel in 500 g Wasser bei 20 °C, Konzentrationsmessung über die Leitfähigkeit) gelöst hatten. Die ermittelten Werte (in Sekunden) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Mittel	Auflösegeschwindigkeit
E1	126
V1	147

Man erkennt, daß die Auflösengeschwindigkeit des erfindungsgemäß hergestellten Mittel E1 signifikant besser als diejenige des auf anderem Wege hergestellten Mittels V1 ist.

Wurde als Zusatzstoff statt des 40-fach ethoxylierten Talgalkohols ein Polyethylenglykol mit Molgewicht 400 eingesetzt, ergaben sich im wesentlichen die gleichen Werte.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, die nichtionisches Tensid und ein Schaumregulatorsystem auf der Basis von Paraffin und Bisfettsäureamid enthalten, durch strangförmiges Verpressen über Lochformen und anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein homogenes Gemisch aus dem Schaumregulatorsystem und dem nichtionischen Tensid herstellt, dieses mit mindestens einem festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil vermischt, durch eine Lochplatte extrudiert und das Extrudat gegebenenfalls verrundet und/oder abpudert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der zu extrudierenden Mischung 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% des Gemisches aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid enthalten sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schaumregulatorsystem 70 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% bis 92 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und gesättigten C<sub>12-22</sub>-Carbonsäuren abgeleitetes Bisamid enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Schaumregulatorsystem Gemische aus Paraffin mit schaumregulierendem Silikon eingesetzt werden, wobei der Silikonanteil, bezogen auf die Summe aus Paraffin und Silikon, nicht über 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside, die mit dem Schaumregulatorsystem homogen zu vermischen sind, aus den Alkoxylaten, insbesondere den Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, ausgewählt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Alkoxyierungsgrad im nichtionischen Tensid 1 bis 25, insbesondere 3 bis 18 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu Schaumregulatorsystem im Bereich von 20:1 bis 1:1, insbesondere 12:1 bis 2:1 liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des nichtionischen Tensids, insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-%, durch höheralkoxylierte Verbindungen, die einen mittleren Alkoxyierungsgrad im Bereich von 25 bis 80, insbesondere von 30 bis 50 aufweisen, und/oder durch Polyalkoxylate, denen die C-Kette fehlt und die einen mittleren Alkoxyierungsgrad im Bereich von 5 bis 25, insbesondere 6 bis 10 aufweisen, ersetzt ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein festes Vorgemisch extrudiert, das 20 Gew.-% bis 35 Gew.-% anorganischen Builder, 1 Gew.-% bis 13 Gew.-% organischen Cobuilder, 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Tensid, wobei das nichtionische Tensid aus der Mischung mit dem Schaumregulatorsystem hier unberücksichtigt bleibt, bis zu 20 Gew.-% Bleichmittel und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Mischung aus nichtionischem Tensid und Schaumregulatorsystem, die auf mindestens eines der genannten pulverförmigen Bestandteile aufgebracht worden ist, enthält.
10. Verwendung von homogenen Gemischen aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid, wobei das Schaumregulatorsystem Paraffinwachs und Bisfettsäureamid enthält, zur Erhöhung der Homogenität und Kornstabilität von granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
11. Verwendung von homogenen Gemischen aus Schaumregulatorsystem und nichtionischem Tensid, wobei das Schaumregulatorsystem Paraffinwachs und Bisfettsäureamid enthält, zur Verbesserung des Einspülverhaltens und/oder zur Erhöhung der Auflösegeschwindigkeit von Waschmitteln mit hohem Schüttgewicht.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 96/00606

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C11D3/00 C11D17/06 C11D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,95 04124 (HENKEL KGAA ) 9 February 1995 see claims 1-7,9,14-17; examples	1,4,10, 11
A	WO,A,93 17772 (HENKEL KGAA) 16 September 1993 see claims	1,3,10, 11
A	EP,A,0 262 588 (HENKEL KGAA) 6 April 1988 see page 4, column 5, line 48 - column 6, line 5; example 2	1
A	EP,A,0 309 931 (HENKEL KGAA) 5 April 1989 cited in the application see claim 1	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  18 June 1996		Date of mailing of the international search report  26 -06- 1996
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. ( + 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac ( + 31-70) 340-3016		Authorized officer  Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/00606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9504124	09-02-95	DE-A- 4325881	09-02-95
		DE-A- 4344155	29-06-95
		EP-A- 0712437	22-05-96
-----	-----	-----	-----
WO-A-9317772	16-09-93	DE-A- 4207552	16-09-93
-----	-----	-----	-----
EP-A-0262588	06-04-88	DE-A- 3633519	14-04-88
		US-A- 4832866	23-05-89
-----	-----	-----	-----
EP-A-0309931	05-04-89	DE-A- 3732947	13-04-89
		DE-D- 3885563	16-12-93
		ES-T- 2059462	16-11-94
		US-A- 5002695	26-03-91
-----	-----	-----	-----



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00606

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D3/00 C11D17/06 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bev. Anspruch Nr.
A	WO,A,95 04124 (HENKEL KGAA) 9. Februar 1995 siehe Ansprüche 1-7,9,14-17; Beispiele ---	1,4,10, 11
A	WO,A,93 17772 (HENKEL KGAA) 16. September 1993 siehe Ansprüche ---	1,3,10, 11
A	EP,A,0 262 588 (HENKEL KGAA) 6. April 1988 siehe Seite 4, Spalte 5, Zeile 48 - Spalte 6, Zeile 5; Beispiel 2 ---	1
A	EP,A,0 309 931 (HENKEL KGAA) 5. April 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juni 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26 -06- 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

(intern. Aktenzeichen)

PCT/EP 96/00606

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9504124	09-02-95	DE-A- 4325881	09-02-95
		DE-A- 4344155	29-06-95
		EP-A- 0712437	22-05-96
WO-A-9317772	16-09-93	DE-A- 4207552	16-09-93
EP-A-0262588	06-04-88	DE-A- 3633519	14-04-88
		US-A- 4832866	23-05-89
EP-A-0309931	05-04-89	DE-A- 3732947	13-04-89
		DE-D- 3885563	16-12-93
		ES-T- 2059462	16-11-94
		US-A- 5002695	26-03-91